

Noch aussagekräftiger ist das thermische Verhalten der unchlorierten Silaethen-Vorstufen (3a) und (3b), die bequem aus (1a)^[1a] bzw. dem aus (1c) mit LiAlD₄ hergestellten Silacyclohexadien (1b) erhalten werden können.

Erhitzen von (3a) bzw. (3b) auf 420 °C im N₂-Strom unter Zusatz von Cyclohexan^[7] bewirkt glatte Bildung von (4) und dem hydrierten bzw. deuterierten 1,3-Disilacyclobutan (6a) bzw. (6b)^[8].

Bei Anwendung der Kombination von Vakuumblitzpyrolyse (650 °C, 10⁻⁴ Torr) und Matrixisolation mißt man außer den Banden für (4) die in Tabelle 2 aufgeführten IR-Absorptionen. Letztere verschwinden beim Belichten ($\lambda = 254$ nm) des Kondensats^[9]. Dasselbe geschieht beim Auftauen der Argonmatrix auf 35 K. Hier entstehen die entsprechenden 1,3-Disilacyclobutane (6a) und (6b).

Tabelle 2. In der Argonmatrix gemessene IR- und UV-Absorptionen der Silaethene (5a), (5b) und (5c) sowie der Dimerisierungsprodukte (6a), (6b) und (6c).

| | Silaethene (5) | | 1,3-Disilacyclobutane (6) |
|------|--|---------|---|
| | IR [cm ⁻¹] | UV [nm] | IR [cm ⁻¹] |
| (5a) | 2239 (m), 2219 (m), 985 (w), 927 (w), 817 (s), 741 (s) | 258 [a] | (6a) 2160–2140 (m), 961 (s), 899 (s) |
| (5b) | 1635 (m), 1600 (m), 952 (w), 759 (s), 719 (s), 396 (w) | 259 [a] | (6b) 1677 (m), 1654 (m), 786 (s), 689 (s) |
| (5c) | 1008 (m), 732 (s), 593 (m) | 246 [a] | (6c) [b] |

[a] Die Extinktion ist wesentlich höher als die der α -Bande von (4). [b] Die geringe Intensität der Banden von (6c) ermöglicht keine eindeutige Identifizierung.

Die den antisymmetrischen und symmetrischen SiH- und SiD-Valenzschwingungen zukommenden Banden sind von hohem diagnostischem Nutzen. Eine Lage oberhalb 2200 cm⁻¹ ist beim Silabenzol (2217 cm⁻¹)^[1a] gefunden worden. Die noch höheren Wellenzahlen (2239 und 2219 cm⁻¹) sprechen dafür, daß es sich beim Produkt aus (3a) um eine Verbindung mit Wasserstoffatomen an einem sp²-hybridisierten Siliciumatom handelt^[3f]. Diese experimentell bestimmten Lagen befinden sich zwischen den rechnerisch ermittelten Werten (2480^[5c] und 2160^[4] cm⁻¹). Die Richtigkeit der Zuordnung folgt aus der Verschiebung der genannten Banden zu sehr viel niedrigeren Wellenzahlen (1635 und 1600 cm⁻¹) in dem aus der deuterierten Vorstufe (3b) gebildeten Produkt.

Vergleiche des Matrix-UV-Spektrums von getrennt aufgedampftem Aren (4) mit den bei der Pyrolyse von (3a), (3b) und (3c) erhaltenen Matrixspektren machen deutlich, daß sich die Silaethene (5a), (5b) und (5c) durch ausgeprägte UV-Maxima (Tabelle 2)^[10] auszeichnen. Sie verschwinden parallel zu den zugehörigen IR-Banden beim Belichten oder Auftauen der Matrices.

Angemerkt sei: der gebräuchlichste Zugang zu Silaethenen, nämlich die Pyrolyse der entsprechenden Silacyclobutane^[2,4], ist auf den Grundkörper nicht übertragbar. Anstatt (5a) kann man^[11] nach der Vakuumblitzpyrolyse nur Propen, Ethen und Acetylen als Spaltprodukte in der Argonmatrix nachweisen.

Folgende Schlüsse lassen sich ziehen: 1. Das unsubstituierte Silaethen (5a) und seine Derivate (5b) und (5c) sind existenzfähige, durch IR- und UV-Spektren identifizierbare Spezies. 2. Sie sind nur matrixisoliert bei 10 K stabil. 3. Beim Aufwärmen der Matrix dimerisieren sie zu 1,3-Disilacyclobutanen.

Eingegangen am 14. Januar, ergänzt am 27. Mai 1981 [Z 790a]

- [1] a) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 92, 58 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 52 (1980); b) PE-spektroskopische Studie: B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *ibid.* 92, 56 (1980) bzw. 19, 51 (1980).
- [2] Zusammenfassungen über das Silaethen-Problem: a) P. Jutzi, *Angew. Chem.* 87, 269 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 232 (1975); b) L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* 8, 18 (1975); c) L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* 79, 529 (1979).
- [3] Neueste Arbeiten über die Charakterisierung von 1,1-Dimethyl-1-silaethen: a) O. M. Nefedov, A. K. Mal'tsev, V. N. Khabashesku, V. A. Korolev, *J. Organomet. Chem.* 201, 123 (1980); b) L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, V. G. Avakyan, N. S. Nametkin, *ibid.* 201, 137 (1980); c) P. G. Mahaffy, R. Gutowsky, L. K. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2854 (1980); d) 1,1,2-Trimethyl-1-silaethen: O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kolc, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton, M. L. Tumey, *ibid.* 98, 7844 (1976); e) M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, H. Shechter, *ibid.* 98, 7846 (1976); f) 1-Methyl-1-silaethen: T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *ibid.* 101, 5427 (1979); 103, 1845 (1981); g) durch sterische Hinderung kinetisch stabilisierte Silaethene: A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *ibid.* 101, 83 (1979); A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 191.
- [4] Unsere Ergebnisse widersprechen einer Veröffentlichung, nach der Silaethen in kondensierter Phase bei 77 K stabil sein soll: N. Auner, J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. 459, 15 (1979).
- [5] Theorie: a) Vollständige Literaturübersicht in [2c]; b) neueste theoretische Arbeit: J. D. Goddard, Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7644 (1980); siehe auch M. Hanamura, S. Nagase, K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* 1981, 1813; c) berechnetes IR-Spektrum von Silaethen: H. B. Schlegel, S. Wolfe, K. Mislow, *Chem. Commun.* 1975, 246; eine neue Rechnung gibt für die asymm. und symm. SiH-Valenzschwingung 2346 bzw. 2338 cm⁻¹ (H. B. Schlegel, persönliche Mitteilung).
- [6] Pyrolyseofen direkt mit Tieftemperaturzelle (Displex Closed Refrigeration System CSA 202 der Firma Air Products) gekoppelt, Pyrolyserohr aus Quarz (8 × 50 mm). Distanz Ofenausgang – Fenster 50 mm.
- [7] Diels-Alder-Addukte dieser Art sind schon früher als potentielle Silaethen-Quellen vorgeschlagen worden: T. J. Barton, E. Kline, *J. Organomet. Chem.* 42, C21 (1972); siehe auch T. J. Barton, *Pure Appl. Chem.* 52, 615 (1980).
- [8] Identifiziert durch Vergleich mit den publizierten spektralen Daten der Verbindungen (6): a) G. Fritz, E. Matern, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 28 (1976); b) R. M. Irwin, J. M. Cooke, J. Laane, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3273 (1977); c) N. Auner, J. Grobe, *J. Organomet. Chem.* 188, 151 (1980).
- [9] Dabei beobachtet man neue IR-Absorptionen [ausgehend von (5a) bei 2004 und 1935 cm⁻¹, ausgehend von (5b) bei 1454 und 1405 cm⁻¹, die von Silandiolen (Silylenen) oder Silylradikalen herrühren könnten: D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* 52, 2594 (1970).
- [10] 1,1-Dimethyl-1-silaethen, hergestellt durch Pyrolyse von 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan, zeigt in Argon bei 10 K ein Absorptionsmaximum bei 244 nm.
- [11] a) Eigene Versuche; b) A. K. Mal'tsev, V. N. Khabashesku, O. M. Nefedov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 247, 383 (1979).

Silaethen: Hochkorrelierte Wellenfunktion und photoelektronen-spektroskopischer Nachweis^[**]

Von Pavel Rosmus, Hans Bock, Bahman Solouki, Günther Maier und Gerhard Mihm^[*]

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Quantenchemische ab-initio-Verfahren, welche die Elektronenkorrelation weitgehend einbeziehen^[1,2], ermöglichen zuverlässige theoretische Vorhersagen experimentell nicht bekannter Moleküleigenschaften^[3]. So lassen sich Ionisie-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. P. Rosmus, Dr. B. Solouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. G. Mihm
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] Vorausgehende Arbeit über hochkorrelierte Wellenfunktionen: H. J. Werner, P. Rosmus, *J. Chem. Phys.* 73, 2319 (1980). Zugleich 25. Mitteilung über Analyse und Optimierung von Gasphasenreaktionen. – 24. Mitteilung: H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.*, im Druck.

rungsenergien auf etwa 0.1 bis 0.3 eV genau berechnen, d. h. mit einer Genauigkeit, die zur Identifizierung unbekannter Moleküle durch Photoelektron-Spektroskopie ausreichend ist. Eine solche Kombination von Theorie und Experiment wendeten wir bei der Suche nach thermischen Zerfallsreaktionen an, in denen Silaethen H_2CSiH_2 entstehen könnte^[4,5].

Zur Berechnung von Energiedifferenzen ist die Güte der Wellenfunktion entscheidend: Die von uns für Silaethen berechneten Gesamtenergien sind die bisher genauesten für dieses Molekül^[6]. In allen behandelten elektronischen Zuständen werden 70 bis 80% der Valenzelektronen-Korrelationsenergien^[1-3] erfaßt und die in Tabelle 1 zusammengestellten vertikalen Energiedifferenzen erhalten.

Tabelle 1. Vertikale Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand des neutralen Moleküls H_2SiCH_2 und den Dublettzuständen des Radikalkations $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2^+$.

| Rechenverfahren | $\tilde{X}(^2B_1)$ | $\tilde{A}(^2B_2)$ | $\tilde{B}(^2A_1)$ | $\tilde{C}(^2B_2)$ | $\tilde{D}(^2A_1)$ | $\tilde{E}(^2A_1)$ |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| ΔE^{SCF} [eV] | 7.40 | 12.6 | 12.3 | 14.7 | 18.0 | 23.0 |
| $\Delta E^{\text{PNO-CEPA}}$ [eV] | 8.59 | 12.5 | 12.7 | 14.2 | 16.9 | 21.1 |
| $^{\text{a}}, IE_n^{\text{a}}$ [eV] | 8.95 ± 0.1 | 12.5 ± 0.1 | 12.9 ± 0.1 | 14.1 ± 0.1 | 16.5 ± 0.2 | 20.4 ± 0.3 |

Die Ionisierungsenergien „ IE_n “ sind aus den Energiedifferenzen ΔE^{SCF} und $\Delta E^{\text{PNO-CEPA}}$ unter der Annahme abgeschätzt, daß etwa 75% der Korrelationsbeiträge zu den Ionisierungsenergien erfaßt werden^[1].

Photoelektron-spektroskopisch sollte sich Silaethen insbesondere durch die bei 8.95 ± 0.1 eV vorausgesagte erste Ionisierungsenergie nachweisen lassen. Bei umfangreichen Pyrolyseversuchen an aussichtsreichen Edukten wie 1,3-Disilacyclobutan^[4,5] konnten jedoch keine reproduzierbaren Banden im Erwartungsbereich beobachtet werden. Demgegenüber tritt bei der thermischen Retrodien-Spaltung des bis(trifluormethyl)-substituierten Silabicyclus^[5] hier eine neue Bande mit Schwingungsfeinstruktur auf (Abb. 1), deren Intensität bei Einspeisen von Argon in den Gasstrom zunimmt. Höhere Ionisierungsbanden werden durch das überlagerte PE-Spektrum des abgespaltenen 1,2-Bis(trifluormethyl)benzols verdeckt (Abb. 1).

Folgende zusätzliche Argumente stützen die Zuordnung von Silaethen als Retrodien-Zersetzungsprodukt^[5]: Die erste Ionisierungsenergie liegt im vorausberechneten Energiebereich, Beimischung des Inertgases Argon verhindert offenbar Folgereaktionen, und die ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur der ersten PE-Bande (Abb. 1) ähnelt der des iso(valenz)elektronischen Ethens^[7]. Insbesondere schließen die zugeordneten Schwingungsprogressionen (vgl. Abb. 1: ν_4 und ν_5 ($\delta_{\text{SiH}_2} + \nu_{\text{SiC}}$)) das Vorliegen von Isomeren^[4] wie H_3CSiH oder H_3SiCH mit hoher Wahrscheinlichkeit aus. Die PES-Werte für das analog^[5] erzeugte $\text{D}_2\text{Si}=\text{CH}_2^+$ betragen 770 und 550 cm^{-1} .

Aus der aufgelösten Schwingungsfeinstruktur der ersten PE-Bande läßt sich zugleich ein Hinweis auf die verdrehte Gleichgewichtsstruktur des Radikalkations $\text{H}_2\text{SiCH}_2^+$ im Grundzustand entnehmen: Die beiden tiefsten Dublettzustände (vgl. Tabelle 1: $\tilde{X}(^2B_1)$ und $\tilde{A}(^2B_2)$) sind durch die Torsionsschwingungen $\nu_6(a_2)$ gekoppelt. Diese wird außer den totalsymmetrischen Schwingungen ebenfalls angeregt und der beobachteten Frequenz von $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 1: $2n \cdot \nu_6$; für $\text{D}_2\text{Si}=\text{CH}_2^+ \approx 120 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet. Eine solche Interpretation stützt weiterhin die aus einer ähnlichen PES-Schwingungsfeinstruktur^[7] und deren analoger Zuordnung^[7] abgeleitete getwistete Gleichgewichtsstruktur für das iso(valenz)elektronische Radikalkation H_2CCH_2^+ – eines der klassischen Beispiele für Strukturänderungen bei der Bildung von Radikalen^[8].

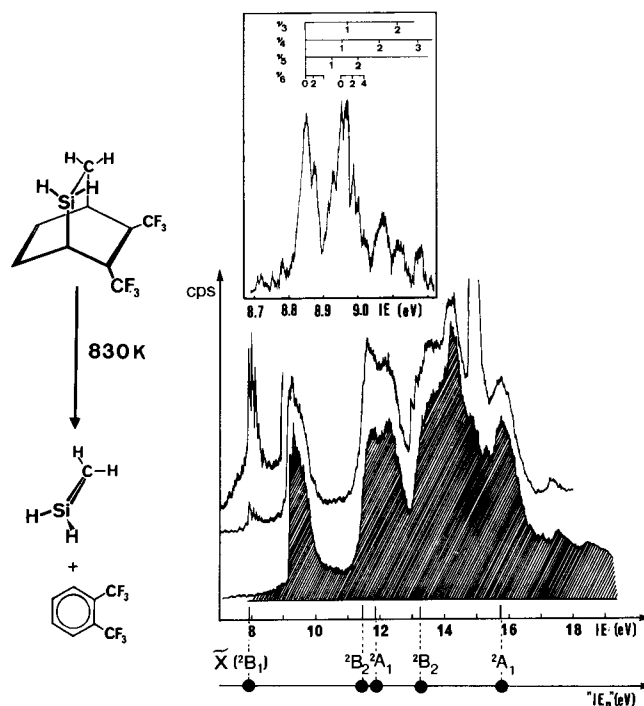


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren der Produkte der thermischen Zersetzung von 5,6-Bis(trifluormethyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien bei 830 K (schraffiert: 1,2-Bis(trifluormethyl)benzol) sowie gedehnte Aufnahme der Schwingungsfeinstruktur im Grundzustand des Silaethen-Radikalkations mit Zuordnungsvorschlag (von oben nach unten: $\tilde{\nu}_3$ (a_1 ; δ_{CH_2}) = 1010 ± 40 , $\tilde{\nu}_4$ (a_1 ; $\nu_{\text{Si}-\text{C}} + \delta_{\text{SiH}_2}$) = 840, $\tilde{\nu}_5$ (a_1 ; $\nu_{\text{Si}-\text{C}} + \delta_{\text{SiH}_2}$) = 620, $\tilde{\nu}_6$ (a_2 ; τ) = 200 cm^{-1}).

Eingegangen am 2. April 1981 [Z 790 b]

- [1] Zum Problem der Elektronenkorrelation vgl. z. B. W. Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 201 f. Der Korrelationsbeitrag zu Ionisierungsenergie wird definiert als $IE^{\text{exp}} - IE^{\text{SCF}}$.
- [2] Für das hier verwendete Verfahren Pseudo Natural Orbitals Coupled Electron Pair Approach vgl. W. Meyer, Int. J. Quantum Chem. Symp. 5, 341 (1971); J. Chem. Phys. 58, 1017 (1973); Modern Theoretical Chemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York 1977. Professor Meyer sei auch an dieser Stelle für das Programm MOLPRO gedankt.
- [3] Vgl. z. B. W. Meyer, P. Botschwina, P. Rosmus, H. J. Werner in J. Bargon: Computational Methods in Chemistry, The IBM Research Symposium Series, Plenum Press, New York 1980.
- [4] Seit 1973 haben wir in Zusammenarbeit mit T. Barton (Silatoluol, J. Am. Chem. Soc. 102, 429 (1980)), G. Maier (Silabenzol, Angew. Chem. 92, 56 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 51 (1980)), E. Block (St. Louis/Missouri) und insbesondere J. Grobe und N. Auner (Technische Hochschule Darmstadt) zahlreiche Silicium-Verbindungen in der Gasphase thermisch zersetzt und die Reaktionsprodukte PE-spektroskopisch analysiert: Bei der Pyrolyse von Sila- und Disilacyclobutanen entstehen ebenfalls instabile Silicium-Verbindungen, die bisher wegen der zahlreichen Pyrolyse-Nebenprodukte nicht eindeutig charakterisiert werden konnten, von denen aber keine mit der hier diskutierten Verbindung identisch ist. Zu möglichen Isomeren vgl. J. D. Goddard, Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 102, 7644 (1980); R. T. Coulin, D. L. Wood, ibid. 103, 1843 (1981).
- [5] Die Erzeugung von Silaethen durch Retrodien-Spaltung gelang zuerst G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, Angew. Chem. 93, 615 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 6/7 (1981). Vgl. auch die dort gegebenen Literaturhinweise, insbesondere zur Strukturbestimmung von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCH}_2$ durch P. G. Mahaffy, R. Gutowsky, L. K. Montgomery, J. Am. Chem. Soc. 102, 2854 (1980). Über Hinweise auf $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCH}_2$ in der Gasphase berichten T. Koenig, W. McKenna, ibid. 103, 1212 (1981); die Isolierung eines sterisch abgeschirmten stabilen Silaethens gelang G. Brook et al., Chem. Eng. News 1981, 30. März, S. 18.
- [6] Ausgehend von der quantenchemisch optimierten Struktur des Silaethens (R. Ahlrichs, R. Heinzmann, J. Am. Chem. Soc. 99, 7452 (1977): $d_{\text{CSi}} = 169$, $d_{\text{SiH}} = 148$, $d_{\text{CH}} = 108 \text{ pm}$, $\angle \text{HSiH} = 115^\circ$, $\angle \text{HCH} = 112^\circ$) ergeben unsere Rechnungen mit dem Gaußfunktionen-Basisatz Si (11 s, 7 p, 2 d), C (9 s, 5 p, 2 d) und H (5 s, 1 p) folgende Gesamtenergien für das neutrale Molekül: $E^{\text{SCF}} = -329.048316$, $E^{\text{PNO-Cl}} = -329.285603$, $E^{\text{PNO-CEPA}} = -329.314987$ a. u. Auf ähnliche Rechnungen unter Einschluß der Elektronenkorrelation von D. M. Hood, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 68, 2985 (1978) sei hingewiesen.

- [7] Vgl. hierzu R. Stockbauer, M. G. Inghram, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 7, 492 (1975); H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, W. v. Niessen, J. Chem. Phys. 69, 4252 (1978), zit. Lit.
 [8] Vgl. z. B. H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977), zit. Lit.

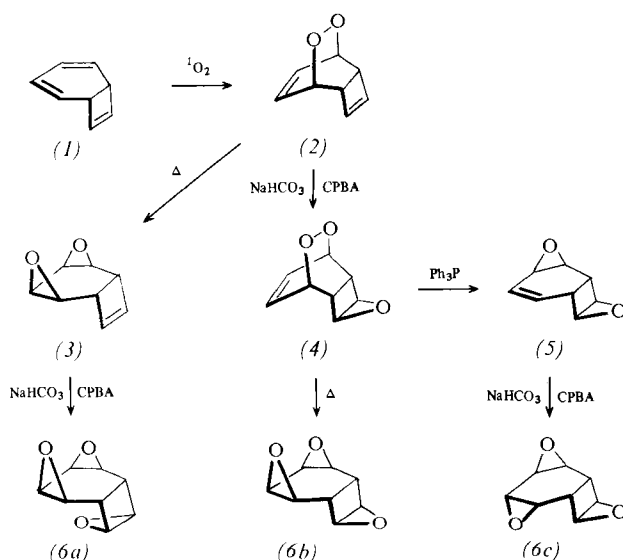
Trioxide des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens^[**]

Von Waldemar Adam, Omar Cueto, Ottorino De Lucchi, Karl Peters, Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Vom Valenzisomer des Cyclooctatetraens, dem Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (1), lassen sich sechs diastereomere Trisepoxide (6a)–(6f) ableiten. Wir berichten hier über die diastereoselektive Synthese der Trisepoxide (6a)–(6c). Als Edukt diente jeweils das Endoperoxid (2), das durch [4+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an das thermisch labile Trien (1)^[1] hergestellt wurde^[2].

Beim Erhitzen von (2) in Benzol (100 °C, 1 h) wurde das Diepoxid (3) (80%) erhalten^[3], das mit *m*-Chlorperbenzoesäure (CPBA) in Dichlormethan (25 °C, 48 h) in Gegenwart von festem NaHCO₃ als Puffer zum Trisepoxid (6a)



(70%) reagierte^[4]. Die NMR-Spektren ermöglichten keine Bestimmung der Stereochemie des Cyclobutan-Epoxidrings. Erst die Röntgen-Strukturanalyse bewies, daß sich das Isomer (6a) gebildet hatte (Abb. 1). Dreiding-Modelle weisen darauf hin, daß ein *exo*-Angriff von *m*-Chlorperbenzoesäure bevorzugt sein sollte; anscheinend verursachen stereoelektronische Gründe den überraschenden *endo*-Angriff.

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. O. Cueto, Dr. O. De Lucchi
 Department of Chemistry, University of Puerto Rico
 Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg (Korrespondenzadresse)
 Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters, Dr. E.-M. Peters
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den National Institutes of Health, der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund unterstützt.

Wurde das Endoperoxid (2) mit CPBA epoxidiert (25 °C, 36 h), so erhielt man das erwartete Epoxy-endoperoxid (4) (70%)^[5]. Ein *endo*-Angriff auf die Doppelbindung von (4) ist aus sterischen Gründen nicht möglich. Erhitzen von (4) in Benzol (80 °C, 12 h) führte zum Trisepoxid (6b) (60%)^[6]. Eine Röntgen-Strukturbestimmung bewies die angegebene Konfiguration (Abb. 1).

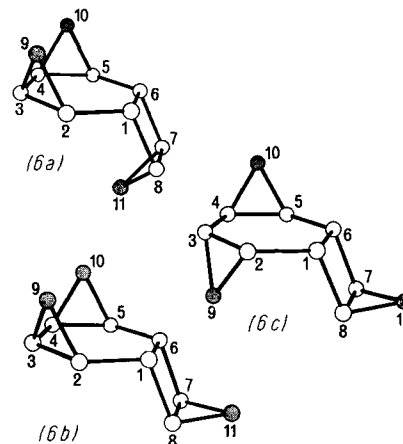
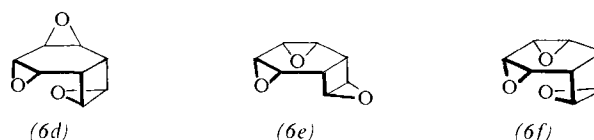


Abb. 1. Strukturen von (6a), (6b) und (6c) im Kristall.

(4) diente auch als Ausgangsmaterial für die stereoselektive Synthese des Trisepoxids (6c): es reagierte in Chloroform mit Triphenylphosphan (0 °C, 0.5 h; 25 °C, 1 h) zum Diepoxid (5) (42%)^[7], dessen Epoxidierung mit CPBA (25 °C, 40 h) zum Trisepoxid (6c) (60%) führte^[8]; eine Röntgen-Strukturanalyse bewies die Struktur von (6c) (Abb. 1).



Mit diesen diastereoselektiven Synthesen konnten wir die neuartigen Trisepoxide (6a)–(6c) vom Endoperoxid (2) ausgehend bequem herstellen. Für die noch fehlenden Diastereomere (6d)–(6f) müssen andere Synthesestrategien entwickelt werden^[9].

Eingegangen am 8. Januar 1981,
 ergänzt am 11. Februar 1981 [Z 788]

- [1] E. Vogel, M. Kiefer, W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 443 (1964).
 [2] a) W. Adam, O. Cueto, O. De Lucchi, J. Org. Chem. 45, 5220 (1980); b) alle neuen Verbindungen gaben befriedigende Elementaranalysen. Die angegebenen Ausbeuten wurden nach Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan ((4) und (5) bei –10 °C) und Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Alkan bestimmt.
 [3] (3): Fp = 109–110 °C (CH₂Cl₂/*n*-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 3.10 (d, 2 H, J = 3 Hz), 3.30 (s, 2 H), 3.45 (d, 2 H, J = 3 Hz), 6.20 (s, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 34.9 (d), 48.2 (d), 49.9 (d), 137.3 (d); IR (KBr): ν = 3130, 3000, 2915, 1580, 1420, 1060, 950, 860 cm^{–1}.
 [4] (6a): Fp = 209–210 °C (CH₂Cl₂/*n*-Pentan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.81 (s, 2 H), 3.13 (m, 2 H), 3.45 (m, 2 H), 4.10 (s, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 35.7 (d), 47.9 (d), 48.4 (d), 52.1 (d); IR (KBr): ν = 3000, 2980, 2940, 980, 940, 860 cm^{–1}.
 [5] (4): Fp = 85–86 °C (CH₂Cl₂/*n*-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.89 (m, 2 H), 3.58 (m, 2 H), 4.77 (m, 2 H), 6.73 (m, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 39.8 (d), 55.5 (d), 70.7 (d), 130.8 (d); IR (KBr): ν = 3020, 2940, 1610, 1410, 1360, 1250, 1170, 970, 930, 890, 700 cm^{–1}.
 [6] (6b): Fp = 160–161 °C (CH₂Cl₂/*n*-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.60 (m, 2 H), 3.00 (m, 2 H), 3.58 (m, 2 H), 3.87 (m, 2 H); ¹³C-NMR